

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-066739

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl. G03C 5/305  
G03C 1/015  
G03C 1/025  
G03C 1/035

(21)Application number : 11-241437

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.08.1999

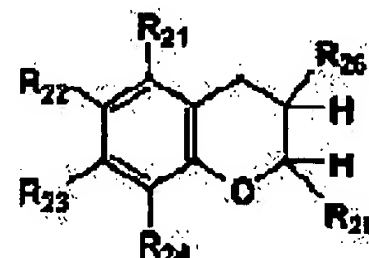
(72)Inventor : TAKAHASHI SHIGEAKI

## (54) IMAGE-FORMING METHOD USING SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure high sensitivity and to improve the color tone of a silver image obtained through processing by processing a silver halide photographic sensitive material containing specified flat plate silver halide grains with a developing solution containing a specified compound which also satisfy specified conditions.

**SOLUTION:** A silver halide photographic sensitive material with a hydrophilic colloidal layer containing flat platy silver halide grains, which satisfy conditions (1)–(4) is processed with a developing solution, containing a compound (catechin) of the formula of the like. The condition (1): the silver halide grains have (111) faces as principal planes, 0.5–3.0  $\mu\text{m}$  equivalent circular diameter and 0.07–0.7  $\mu\text{m}$  thickness. The condition (2): the silver halide grains include epitaxially deposited silver halide projections. The condition (3): the silver halide projections are situated on the peripheral parts of host flat plate grains. The condition (4): the silver halide projections are formed, when average inter-grain distance represented by  $(\text{average inter-grain distance}) = [(\text{the volume of a reaction liquid}) / (\text{the number of grains grown in the liquid})]^{1/3}$  is near the minimum value. In the formula, R21–R26 are each H, alkyl or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-66739

(P2001-66739A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 C	5/305	G 0 3 C	5/305
	1/015		1/015
	1/025		1/025
	1/035		1/035
			G
			H
		審査請求	未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)
(21) 出願番号	特願平11-241437	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成11年8月27日 (1999.8.27)	(72) 発明者	高橋 成明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		Fターム (参考)	2H016 AE00 BB00 BB02 2H023 BA01 BA04 BA07

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料による画像形成方法

(57) 【要約】

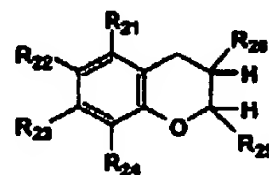
【課題】 高感度で、銀色調の改良されたハロゲン化銀写真感光材料による画像形成方法を提供する。

【解決手段】 下記①～④の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物を含有する現像液で処理する。

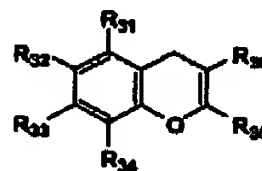
①(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3/0μm、厚みが0.07～0.7μm。②エピタキシャル接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。③該ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。④成長開始から成長終了までの間に、平均粒子間距離((反応液の体積/反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>)が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

【化27】

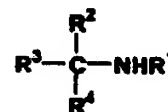
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記①～④の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物(カテキン)を含有する現像液で処理することを特徴とする画像形成方法。

①(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.7μmである。

②エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

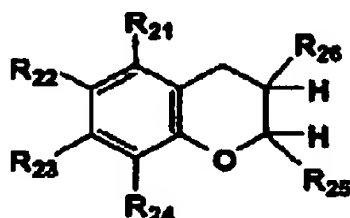
③上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

④上記平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

【化1】

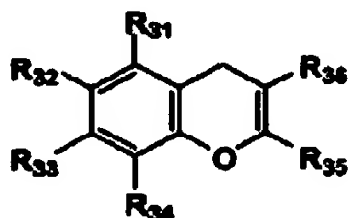
## 一般式(1)



〔式中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>が同時に水素原子となることはない。R<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。〕

【化2】

## 一般式(2)



〔式中、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>及びR<sub>34</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ

基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>及びR<sub>34</sub>が同時に水素原子となることはない。R<sub>35</sub>及びR<sub>36</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。〕

【請求項2】 下記①～④の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、下記一般式(3)で表される化合物を含有する現像液で処理することを特徴とする画像形成方法。

①(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.7μmである。

②エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

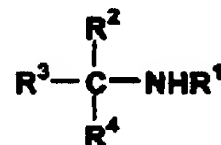
③上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

④上記平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

【化3】

## 一般式(3)



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ヒドロシアルキル基、カルボシアルキル基、スルホアルキル基又はカルボキシル基を表す。〕

【請求項3】 前記平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から成長終了までの間に限外濾過されていることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた画像形成方法に関し、更に詳しくは、エピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を有する平板状ハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀写真感光材料による画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀写真感光材料の処理時間の短縮への要望は益々高まっている。例えば、医用分野では定期健康診断、人間ドックなどの普及、一般診

50

療における診断を含めた検査が急激に増加し、そのためX線写真の撮影数量が増加し、また救急医療の面からも含めて、撮影後の現像処理の更なる迅速化が望まれている。

【0003】しかし、処理の迅速化のためには、現像、定着、水洗、乾燥等の各処理工程の処理時間の短縮化が必要であり、それぞれの工程での負荷が大きくなる。例えば、単に現像時間を短くすると、従来の感材では、画像濃度の低下即ち感度の低下を伴う。このため、現像液の活性度を向上させたり、感材の感度をあらかじめ高く

設定すること等が必要となってくる。  
【0004】ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化技術として、近年、JOURNAL OF IMAGING SCIENCE・Volume 32、No. 4 (1988年、7、8月)、特開平8-171164号、等に記載されているエピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む、平板状ハロゲン化銀粒子を用いた高感度技術が開示されている。この技術は平板状ハロゲン化銀粒子の主平面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を形成して、高感度が達成出来るというものである。しかしながらこの技術は、現像処理後の画像銀色調の劣化が顕著であるという欠点を有していることを本発明者は見いだした。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高感度で、処理して得られる銀画像の色調が改良されるハロゲン化銀写真感光材料による画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の構成は下記①～④である。

【0007】(1) 下記①～④の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物(カテキン)を含有する現像液で処理することを特徴とする画像形成方法。

【0008】①(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.7μmである。

【0009】②エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

【0010】③上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

【0011】④上記平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

【0012】平均粒子間距離＝(反応液の体積/反応溶

(3)

特開2001-66739

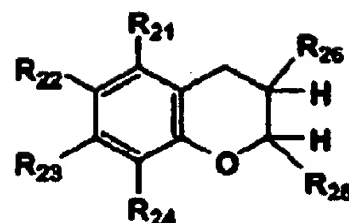
4

液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

【0013】

【化4】

一般式(1)

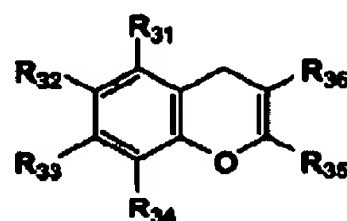


【0014】〔式中、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>が同時に水素原子となることはない。R<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。〕

【0015】

【化5】

一般式(2)



【0016】〔式中、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>及びR<sub>34</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>及びR<sub>34</sub>が同時に水素原子となることはない。R<sub>35</sub>及びR<sub>36</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。〕

(2) 下記①～④の条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、下記一般式(3)で表される化合物を含有する現像液で処理することを特徴とする画像形成方法。

【0017】①(111)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0μm、厚みが0.07～0.7μmである。

【0018】②エビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

【0019】③上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置する。

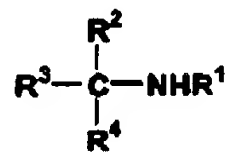
【0020】④上記平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

【0021】平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

【0022】

【化6】

一般式(3)



【0023】〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基又はカルボキシル基を表す。〕

(3) 前記平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から成長終了までの間に限外濾過されていることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の画像形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する並行な主平面を有し、主平面は(111)面である。円相当直径は0.5～3.0μmで、好ましくは0.5～2.0μmである。厚みは0.07～0.7μmで、好ましくは0.1～0.7μmである。このような平板状ハロゲン化銀粒子の製法は、公知であり、米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、同4,414,310号、同5,314,793号、同5,334,495号、同5,358,840号、同5,372,927号等に記載されている。本発明において、「ホスト平板状粒子」とは、このような、公知の技術で調製された平板状ハロゲン化銀粒子をいう。

【0025】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、上述したホスト平板状粒子を調製した後、エビタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエビタキシャル付着したハロゲン化銀突起部(以下単に「ハロゲン化銀突起部」という)を有し、該ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板状粒子の周縁部に位置するように調製することにより得られる。

【0026】本発明のホスト平板状粒子のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀又は塩沃臭化銀であることが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は

0.25モル%～10モル%が好ましく、0.25モル%～6モル%が更に好ましく、0.4モル%～2モル%が特に好ましい。

【0027】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能である。例えば、米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載されている。

【0028】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子において、円相当直径とは、平均投影面積径(以下「粒径」と記す)のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径(該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径)で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離をいう。

【0029】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィッシュ・コレスポンデンス(Photographic Korrespondenz)99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0030】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀突起部を、ホスト平板状粒子の周縁部に形成することにより調製される。ここで、ホスト平板状粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、該外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指す。

【0031】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子のハロゲン化銀突起部のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀又は塩沃臭化銀であることが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1～13モル%が好ましく、0.1～10モル%が更に好ましい。

【0032】ハロゲン化銀突起部をホスト平板状粒子に析出させる際、ハロゲンイオンを導入するが、複数のハロゲンイオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。沃化銀の溶解度は臭化銀の溶解度より低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀の溶解度より低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが高くなる。本発明において、ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト状粒子の周縁部に最も近く、かつ、平板状粒子の(111)主面の50%未満を、好ましくは、平板状粒子の(111)主面のはるかに少ない割合、具体的には20%未満、より好ましくは10%未満、最も好ましくは5%未満を占める部分に制限すると、より高い効果を示す。平板状粒子が沃化銀濃度の低い中央領域と、沃化銀濃度の高い側部領域を有する場合には、ハロゲン化銀突起部を典型的には、平板状粒子の周縁部に限定することが好ましい。

【0033】本発明において、ハロゲン化銀突起部は、

ハロゲン化銀粒子の総銀量の0.3~25モル%が好ましく、0.5~15モル%がより好ましい。ハロゲンイオンを導入するときの、ホスト平板状粒子を含む乳剤液の温度は35℃~70℃の任意の温度で導入される。また、pAgは6~8.5、pHは4~9の範囲が好ましい。

【0034】ハロゲン化銀突起部をホスト平板状粒子に析出させる際、通常ハロゲンイオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエピタキシャル付着する際のサイトディレクターとして分光増感色素を添加するが、本発明においては添加しないことが好ましい。その理由は、ハロゲン化銀突起部形成時に分光増感色素を添加すると、感光材料の現像処理後の色素残り（残色）が劣化する可能性があるからである。

【0035】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。

【0036】一般にハロゲン化銀乳剤の調製工程は、核形成工程（核生成工程及び核の熟成工程から成る）とそれに続く該核の成長工程に大別される。また、予め造り置いた核乳剤（或いは種乳剤）を別途成長させることも可能である。該成長工程は、第1成長工程、第2成長工程、というようにいくつかの段階を含む場合もある。本発明におけるハロゲン化銀粒子の成長過程とは、核（或いは種）形成後から粒子成長終了までの全ての成長工程を意味し、成長開始時とは成長工程の開始時点をいい、成長終了時とは成長工程の終了時点をいう。

【0037】本発明における平均粒子間距離とは、ハロゲン化銀乳剤調製時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内における成長によるハロゲン化銀粒子の空間的な重心間距離の平均値を意味し、換言すれば、反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内において、全ての成長粒子が各々等しい空間を有すると仮定した場合に、1個の粒子が有する空間と等しい体積の立方体の1辺長をいう。具体的には下式で定義される値である。

【0038】平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

ハロゲン化銀粒子の成長過程では、主として粒子成長に供される銀塩水溶液やハロゲン塩水溶液の添加により、反応容器内の反応物溶液量は粒子の成長に伴い増大し、同時に平均粒子間距離も増加する。ハロゲン化銀粒子の成長過程における平均粒子間距離は、ハロゲン化銀粒子成長時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液の容量に直接反映される。

【0039】本発明において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離の極小値とは、縦軸にハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離（μm）、横軸に該ハロゲン化銀粒子の成

長開始時から成長終了時までの時間を取り、得られるグラフにおける極小値又は最小値のうちの少なくとも一つを意味する。すなわち、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離が減少して増加に転じる点或いは減少していった終了となればその最終点である。極小値が複数存在するときは、複数の極小値の少なくとも1つの近傍の時期にハロゲン化銀突起部を形成させればよい。

【0040】上記「極小値の近傍の時期」とは、前記極小値を示す時点又は最小値を示す時点に対して、時間で±30分の範囲を意味する。該範囲は、好ましくは±15分の範囲であり、より好ましくは±5分の範囲である。この範囲の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成することが重要である。

【0041】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の製造において、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を制御できる製造設備を用いることが好ましい。例えば、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を成長開始時の0.60倍以上1.00倍以下に制御することが好ましく、0.60倍以上0.80倍以下に制御することがより好ましい。

【0042】具体的には、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、平均粒子間距離の値を0.40μm以下に制御することが好ましく、0.30μm以下に制御することがより好ましく、0.20μm以下に制御することが特に好ましい。

【0043】本発明においては、平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終了までの間の一部又は全部において限外濾過を行うことが本発明の課題を高度に達成する上で好ましい。

【0044】本発明において、限外濾過を適用できるハロゲン化銀乳剤製造装置の一例を図1を参考に説明する。反応容器1は最初から、分散媒体3を含有している。この装置は反応容器1に、少なくとも1種の銀塩水溶液、好ましくは硝酸銀水溶液を添加するための銀添加ライン4と、少なくとも1種のハロゲン化塩水溶液、好ましくは臭素や沃素、塩素のアルカリ金属塩水溶液、またはアンモニウム塩水溶液、或いはそれらの混合物を添加するためのハライド添加ライン5を有する。また、ハロゲン化銀乳剤調製過程で、分散媒体及び反応物溶液（分散媒体とハロゲン化銀粒子の混合物）を攪拌するための攪拌機構2を有する。この攪拌機構はあらゆる通常の様式が可能である。銀塩水溶液は銀添加ライン4から、銀添加バルブ20によって制御された流量で反応容器に添加される。ハロゲン塩水溶液はハライド添加ライン5から、ハライド添加バルブ21によって制御された流量で反応容器に添加される。この銀添加ライン4およびハライド添加ライン5を通じての溶液の添加は、液面添加でもよいが、より好ましくは攪拌機構2近傍の液中に添加する方がよい。攪拌機構2は、銀塩水溶液および



ハロゲン塩水溶液を分散媒体と混合させ、可溶性銀塩が可溶性ハロゲン化物塩と反応してハロゲン化銀を生成することを可能にする。第一段階のハロゲン化銀形成中、即ち核生成工程において、基盤となるハロゲン化銀核粒子を含む分散物（反応物溶液）が生成される。続いて必要に応じて熟成工程を経て核形成工程を終了する。その後、銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加を継続すると、第二段階のハロゲン化銀形成、即ち成長工程段階へ移り、その工程で反応生成物として生じた追加のハロゲン化銀が、最初に生成されたハロゲン化銀核粒子の上に沈積して、これら粒子のサイズを増大させる。本発明では、反応容器への銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加による粒子形成過程で、反応容器内の反応物溶液の一部が循環ポンプ13によって、液取り出しライン8を通して限外濾過ユニット12に送られ、液戻しライン9を通して反応容器に戻される。その際、液戻しライン9の途中に設けられた圧力調整バルブ18により限外濾過ユニット12にかかる圧力を調節して、反応物溶液中に含まれる水溶性塩の溶液の一部を限外濾過ユニットにより分離し、透過液排出ライン10を通して系外に排出する。

【0045】本発明においてこの方法を適用するときには、限外濾過膜によって分離される水溶性塩の溶液の透過液量（限外濾過フラックス）を任意に制御することが好ましい。例えばその場合には、透過液排出ライン10の途中に設けられた流量調節用バルブ19を用いて限外濾過フラックスを任意に制御できる。その際、限外濾過ユニット12の圧力変動を最小限に抑えるために、透過液戻りライン11の途中に設けられたバルブ25を開放して透過液戻りライン11を使用しても良い。あるいは、バルブ25を閉じて透過液戻りライン11を使用しなくとも良く、それは操作条件により任意に選択することが可能である。また限外濾過フラックスの検出には透過液排出ライン10の途中に設けられた流量計14を使用しても良いし、透過液受け容器27と秤28を用いて重量変化により検出しても良い。

【0046】本発明において、限外濾過工程を通る循環流量は十分に高くすることが好ましい。具体的には、ハロゲン化銀反応物溶液の液取り出しラインおよび液戻しラインを含む限外濾過ユニット内における滞留時間は、30秒以内が好ましく、15秒以内がより好ましく、さらには10秒以内が特に好ましい。

【0047】液取り出しライン8、液戻しライン9、限外濾過ユニット12及び循環ポンプ13等を含む限外濾過工程の容積は、反応容器容積の容積の30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

【0048】このように、限外濾過工程を適用することにより、全ハロゲン化銀反応物溶液の容量は粒子形成中任意に低下させることができる。また、添加ライン7か

ら水を添加することによって、ハロゲン化銀反応物溶液の容量を任意に保つことも可能である。

【0049】本発明において、限外濾過を実施する際に用いることができる限外濾過モジュール及び循環ポンプに特別な制限はないが、ハロゲン化銀乳剤に作用して写真性能等に悪影響を及ぼすような材質及び構造は避けることが好ましい。また、限外濾過モジュールに用いられる限外濾過膜の分離分子量も任意に選択することができる。

10 【0050】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく、具体的には

（粒径の標準偏差／平均粒径）×100＝粒径分布の広さ（%）

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0051】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

20 （厚みの標準偏差／平均厚さ）×100＝厚み分布の広さ（%）

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0052】また、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作製において、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

30 【0053】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作製において、成長時は銀塩溶液とハライド溶液をダブルジェット法によって添加し、添加速度を粒子の成長に応じて、新核形成が起こらず、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30～100%の範囲で徐々に変化させる方法により所望の粒径、分布を有する粒子を得ることができる。更に成長させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、ハロゲン化銀微粒子を添加し溶解、再結晶することにより成長させる方法も好ましく用いられる。特に沃化銀微粒子、臭化銀微粒子、沃臭化銀微粒子、塩化銀微粒子が好ましく用いられる。

40 【0054】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、いわゆるハロゲン変換型（コンバージョン型）の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は銀量に対して0.2～0.5モル%が好ましく、変換の時期は物理熟成中でも物理熟成終了後でも良い。ハロゲン変換の方法としては、通常ハロゲン変換前の粒子表面のハロゲン組成よりも銀との溶解度積の小さいハロゲン水溶液またはハロゲン化銀微粒子を添加する。この時の微粒子サイズとしては0.2μm以下が好ましく、より好ましくは0.02～0.1μmである。

50 【0055】本発明において、個々のハロゲン化銀粒子

の沃化銀含有率及び平均沃化銀含有率はEPMA法（Electron Probe Micro Analyzer法）を用いることにより求めることができる。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射し、電子線励起によるX線分析を行うもので、極微小な部分の元素分析を行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン化銀組成を決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

【0056】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の製造に当たっては、製造時の攪拌条件が極めて重要である。攪拌装置としては特開昭62-160128号に示される、添加液ノズルを攪拌機の母液吸入口に近く液中に設置した装置が特に好ましく用いられる。又、この際、攪拌回転数は100～1200rpmにすることが好ましい。

【0057】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は転位を有していてもよい。該転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng. 57 (1967) や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972) に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0058】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）、及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0059】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、メチン色素類その他によって分光増感される。本発明の感光材料に用いられる増感色素はシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロボラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキソノール色素などを使用することができ、上述したサイトディレクターでもよい。特に有用な色素はシアニン、メロシアニン及び複合メロシアニンに属する色素である。

【0060】これらの色素類は通常利用されている核の何れをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン

核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

10 【0061】メロシアニン又は複合メロシアニンにはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

20 【0062】これらの増感色素は単独又は組み合わせて用いてもよく組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベン化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

30 【0063】なお、分光増感色素を有機溶媒の溶液として添加するよりも、固体微粒子状の分散物として添加することが好ましい。特に実質的に有機溶媒及び／又は界面活性剤が存在しない水系中に分散させ、実質的に水に難溶性の固体微粒子分散物の状態で添加することが好ましい。分散後の粒径は1μm以下が好ましい。

【0064】添加の時期は、ハロゲン化銀突起部形成時に添加するサイトディレクターをもって、分光増感としても良いし、さらに別の増感色素で、分光増感する場合、ハロゲン化銀突起部形成以降～乳剤塗布液の調製前の任意の時期に添加できる。

【0065】本発明において、化学熟成工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

40 【0066】化学増感のために、銀イオンと反応しうる硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法等を単独又は組み合わせて用いることができるが、中でも、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられる。

50 【0067】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含み、有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアナー



ト類（アリルイソセレンシアナート等）、セレン尿素類（N, N-ジメチルセレン尿素、N, N, N'-トリエチルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等）、セレンケトン類（セレンアセトン、セレンアセトフェノン等）、セレンアミド類（セレンアセトアミド、N, N-ジメチルセレンベンズアミド等）、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類（2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等）、セレンホスフェート類（トリ-*p*-トリセレンホスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルホスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類及びセレンケトン類、セレナイド類である。

【0068】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ～ $10^{-4}$ モル程度を用いる。又、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水又はメタノール、エタノール等の有機溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して添加する方法でも、あるいは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、更に特開平4-140739号に開示される方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0069】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は、40～90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45～80℃である。又、pHは4～9、pAgは6～9.5の範囲が好ましい。

【0070】テルル増感剤及び増感法に関しては、広範なテルル増感剤が使用され、有用なテルル増感剤の例としては、テルロ尿素類（N, N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N, N'-ジメチルテルロ尿素、N, N'-ジメチル-N'-フェニルテルロ尿素等）、ホスフィンテルリド類（トリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリ-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ブチル-ジ-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド等）、テルロアミド類（テルロアセトアミド、N, N-ジメチルテルロベンズアミド等）、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアナート類などが挙げられる。テルル増感剤の使用技術は、セレン増感剤の使用技術に準じる。

【0071】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層（乳剤層）において、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、全ハロゲン化銀粒子投影面積の70%を超える割合を占めることが好ましく、さらに好ましくは80%以上、特に90%以上が好ましい。

【0072】本発明において、ハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、物理熱成又は化学熱成前後の工程で各種の写真用添加剤を用いることができる。このような工程で使用される化合物としては例えば、リサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643（1978年12月）、（RD）No. 18716（1979年11月）及び（RD）No. 308119（1989年12月）に記載されている各種の化合物を用いることができる。これら3つの（RD）に記載されている化合物の種類と記載箇所を下記に掲載する。

【0073】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648~649		996~998	IV A
減感色素	23	IV			998	IV B
染料	25~26	VIII	649~650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	VI	649 右		998~1000	VI
増白剤	24	V	647 右		998	V
硬膜剤	26	X	651 左上		1004~1005	X
界面活性剤	26~27	XI	650 右下		1005~1006	XI
帯電防止剤	27	XIII	650 右下		1006~1007	XIII
可塑剤	27	XII	650 右下		1006	XII
スベリ剤	27	XII	650 右下			
マット剤	28	XVI	650 右		1008~1009	XVI
バインダー	26	IX	651 左		1003~1004	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0074】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、上記のRDに記載されているものが挙げられ、適当な支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルムなどで、支持体表面は塗布層の接着性をよくするために下引き層を設けたりコロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。

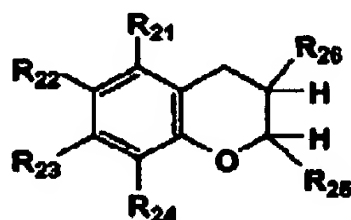
【0075】本発明の画像形成方法は、一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有する現像液を用いるか、一般式(3)で表される化合物を含有する現像液を用いる。

【0076】まず、一般式(1)又は(2)で表される化合物について説明する。

【0077】

【化7】

#### 一般式(1)



【0078】一般式(1)において、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、及び $R_{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコ

キシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、及び $R_{24}$ が同時に水素原子となることはない。これらの置換基の中で好ましい置換基は、ヒドロキシル基、メトキシ基、フェニルオキシ基、ヒドロキシフェニル基及び糖残基であり、特に好ましいのはヒドロキシル基及びヒドロキシフェニル基である。

【0079】 $R_{25}$ 及び $R_{26}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。 $R_{25}$ 及び $R_{26}$ は、好ましくは、水素原子又はヒドロキシル基である。

【0080】一般式(1)で表される化合物は、通常知られている方法で合成することができ、その好ましい添加量は0.001モル/リットル以上0.5モル/リットル以下であり、更に好ましくは0.01モル/リットル以上0.2モル/リットル以下である。

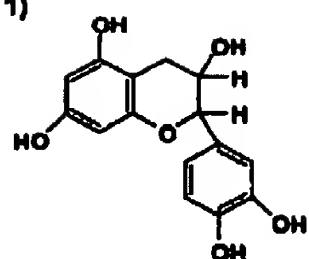
【0081】次に、一般式(1)で表される化合物の代表的な具体例を挙げるが、本発明は下記の化合物に限定されるわけではない。

【0082】

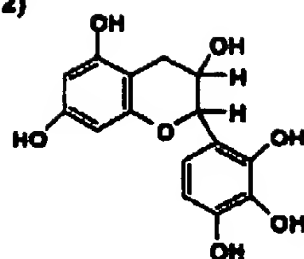
【化8】

17

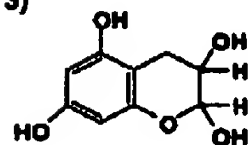
(1-1)



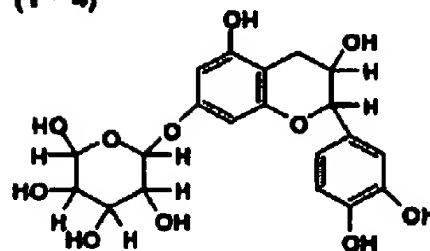
(1-2)



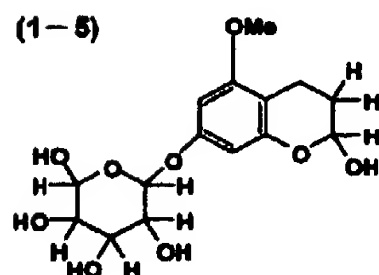
(1-3)



(1-4)

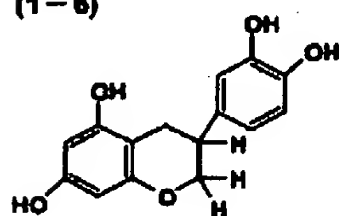


(1-5)



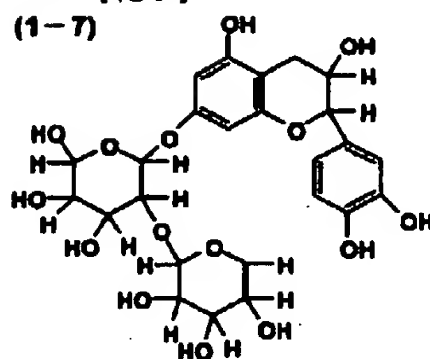
[0083]

(1-6)

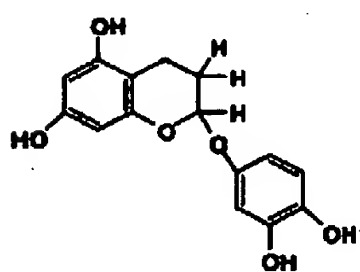


\* \* [化9]

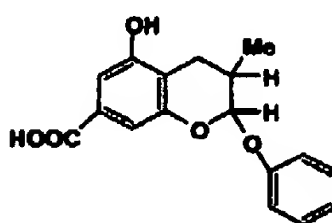
(1-7)



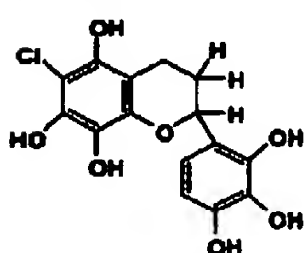
(1-8)



(1-9)



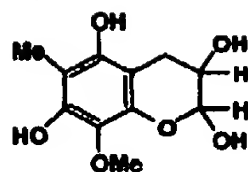
(1-10)



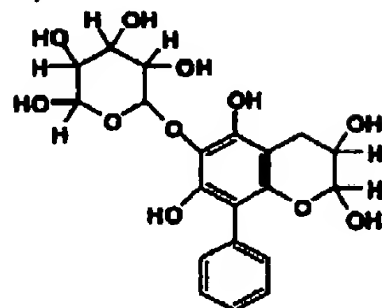
【0084】

【化10】

(1-11)



(1-12)



【0085】

【化11】

一般式(2)



【0086】一般式(2)において、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、及び $R_{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。ただし、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、及び $R_{34}$ が同時に水素原子となることはない。これらの置換基の中で好ましい置換基は、ヒドロキシル基、メトキシ基、フェニルオキシ基、ヒドロキシフェニル基及び糖残基であり、特に好ましいのはヒドロキシル基及びヒドロキシフェニル基である。

【0087】 $R_{35}$ 及び $R_{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基又は糖残基を表す。 $R_{35}$ 及

び $R_{36}$ は好ましくは、水素原子又はヒドロキシル基である。

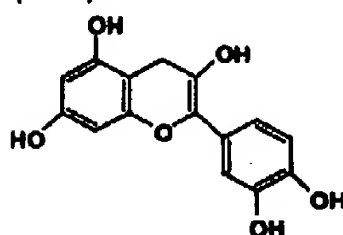
【0088】一般式(2)で表される化合物は、通常知られている方法で合成することができ、その好ましい添加量は0.001モル/リットル以上0.5モル/リットル以下であり、更に好ましくは0.01モル/リットル以上0.2モル/リットル以下である。

【0089】次に、一般式(2)で表される化合物の代表的な具体例を挙げるが、本発明は下記の化合物に限定されるわけではない。

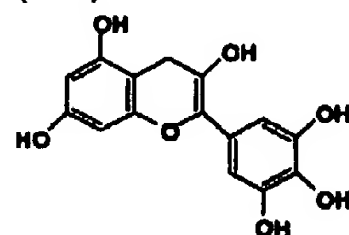
【0090】

【化12】

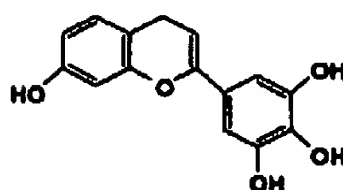
(2-1)



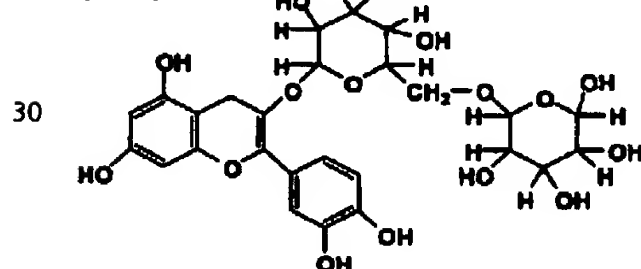
(2-2)



20 (2-3)

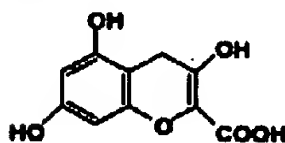


(2-4)



30

(2-5)



40

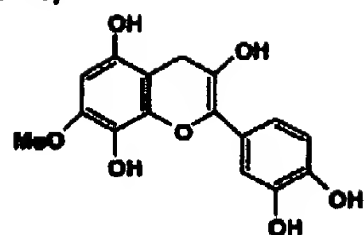
【0091】

【化13】

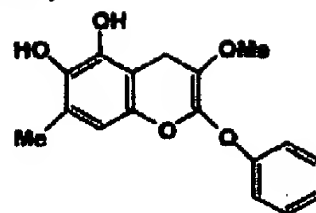
21

22

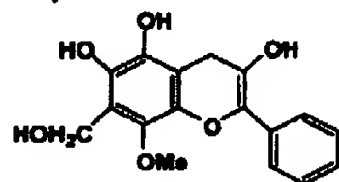
(2-6)



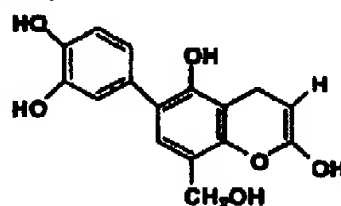
(2-7)



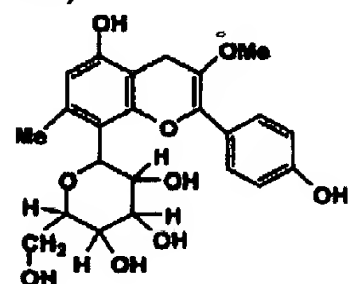
(2-8)



(2-9)



(2-10)

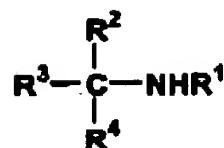


【0092】次に一般式(3)で表される化合物について説明する。

【0093】

【化14】

一般式(3)



【0094】一般式(3)において、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~3の置換されていてもよいアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基又はカルボキシル基である。

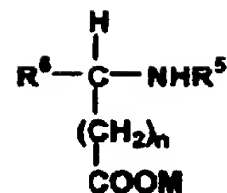
$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ が、それぞれヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基で置換されているほうが臭気を軽減するために好ましい。また、 $\text{R}^1$ が水素原子であることがアスコルビン酸類使用の現像液で低補充したときのpH低下が少ない点等から好ましい。

【0095】本発明では上記一般式(3)で表される化合物が下記一般式(4)で表される化合物であることが、より好ましい。

【0096】

【化15】

一般式(4)



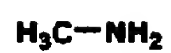
30

【0097】上記一般式(4)において $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ はメチル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基から選ばれる。なお一般式(4)の $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ には-SH基は置換されない。 $\text{M}$ は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム塩をとり得るが、実際にはカルボン酸であるので現像液中では解離してアニオンの形であると考えられる。 $n$ は0、1、2をとりうるが本発明の効果としては0が最も高く、数が大きくなるほどその効果は低減する。

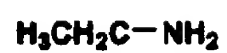
40 【0098】本発明に係る上記一般式(3)、(4)で表される化合物の具体例を示すが本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0099】

【化16】

<sup>23</sup>  
 3-1


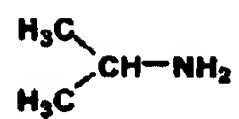
3-2



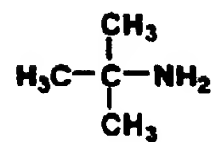
3-3

<sup>24</sup>

3-4



3-5



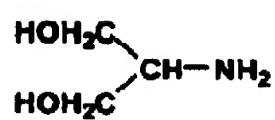
3-6



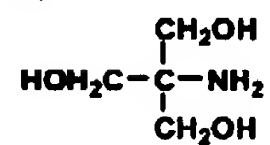
3-7



3-8



3-9



3-10



3-11

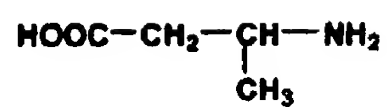


[0100]

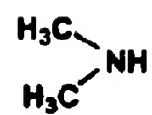
[化17]



25  
3-12

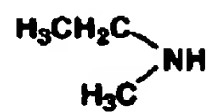


3-13

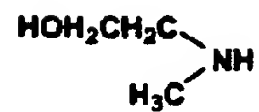


26

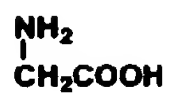
3-14



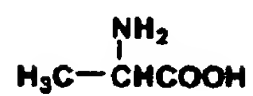
3-15



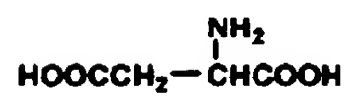
4-1



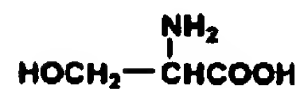
4-2



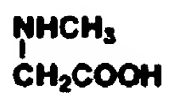
4-3



4-4



4-5



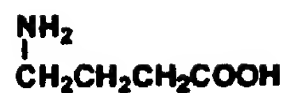
{0101}

{118}

4-6



4-7



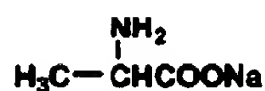
4-8



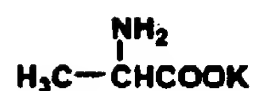
4-9



4-10



4-11



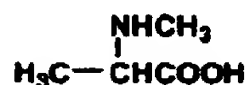
4-12



4-13



4-14



【0102】これらの化合物はいずれも公知の化合物であって、合成、抽出等により簡単に入手することが出来る。これらの中で本発明に特に好ましい化合物としては（4-1）、（4-2）、（4-5）である。

【0103】本発明の上記一般式（3）、（4）で表される化合物の現像液への添加量は特に制限はないが、実用的には実際に使用する現像液1リットル当たり0.01モル～1.5モルでよく、より好ましくは0.05モル～1モルで用いられる。

【0104】本発明において、現像液には、一般式（3）又は（4）で表される化合物を単独で用いてもよく、また一般式（3）で表される化合物と一般式（4）で表される化合物を併用して用いてもよい。

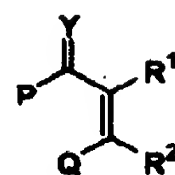
【0105】本発明の画像形成方法に用いられる現像主薬としては、レダクトン類、フェニドン、ハイドロキノン、その他写真用処理剤に一般的に用いられるものならどれでもよい。特に好ましくはレダクトン類である。

【0106】レダクトン類としてはエンジオール型、エナミノール型、エンジアミン型、チオールエノール型及びエナミンチオール型等が挙げられ、好ましくは下記一般式（A）で表される化合物である。

【0107】

【化19】

一般式(A)



【0108】一般式（A）において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々、ヒドロキシ基、アミノ基（置換基としてエチル、ブチル、ヒドロキシエチル等のアルキル基を有してもよい）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルスルホニルアミノ基（メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ等）、アリールスルホニルアミノ基（ベンゼンスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ等）、アルコキシカルボニルアミノ基（メトキシカルボニルアミノ等）、メルカプト基又はアルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）を表すが、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として好ましくは、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。

【0109】P及びQは各々、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、ブトキシ

30

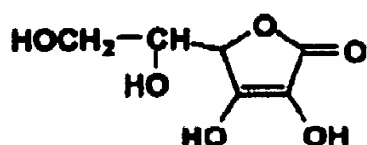
40

50

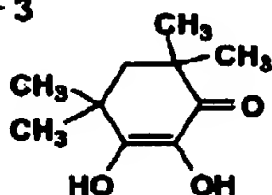
等)、ヒドロキシアルキル基(ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル等)、カルボキシアルキル基(カルボキシメチル、カルボキシエチル等)、スルホ基(塩を含む)、スルホアルキル基(スルホエチル、スルホプロピル等)、アミノ基(アルキル置換を含む)、アミノアルキル基(アミノエチル、アミノプロピル等)、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等)又はアリール基(フェニル、p-トリル、ナフチル等)を表すか、互いに結合してR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が置換している二つのビニル炭素原子及びYが置換している炭素原子と共に5～8員環を形成する非金属原子群を表す。この5～8員環は飽和又は不飽和の縮合環を形成してもよい。

【0110】この5～8員環の例として、ジヒドロフランノン環、ジヒドロピロン環、ピラノン環、シクロペンテノン環、ピロリノン環、ピラゾリノン環、ピリドン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環、シクロヘブテノ\*

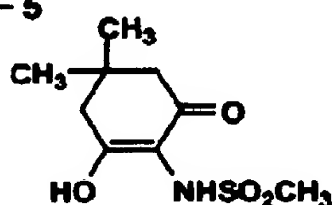
A-1



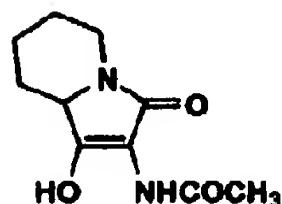
A-3



A-5



A-7



【0114】

\*ン環、シクロヘキサノン環、アゼピン環、シクロオクテノン環などが挙げられるが、5～6員環が好ましい。中でも好ましい5～6員環の例として、ジヒドロフランノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキサノン環、ピラゾリノン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環を挙げることができる。

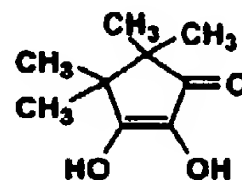
【0111】Yが=NR<sup>3</sup>を表す場合、R<sup>3</sup>は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基又はカルボキシアルキル基を表すが、各置換基の具体例としては上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、P及びQで挙げた基と同様な基を挙げることができる。

【0112】以下、一般式(A)で表される化合物の具体例を示す。

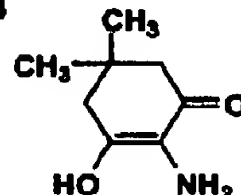
【0113】

【化20】

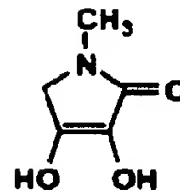
A-2



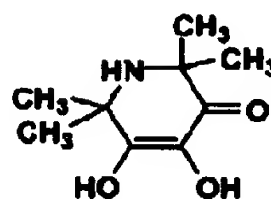
A-4



A-6



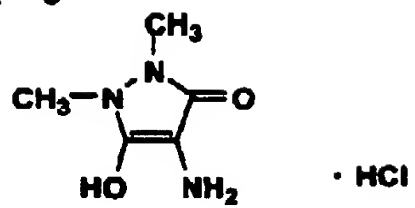
A-8



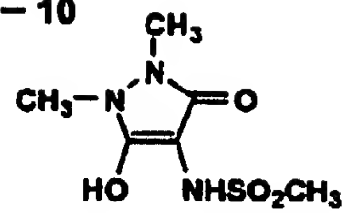
【化21】

31

A-9

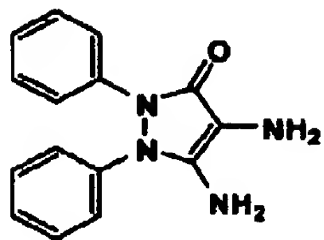


A-10

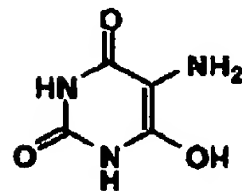


32

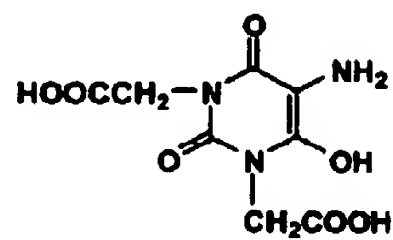
A-11



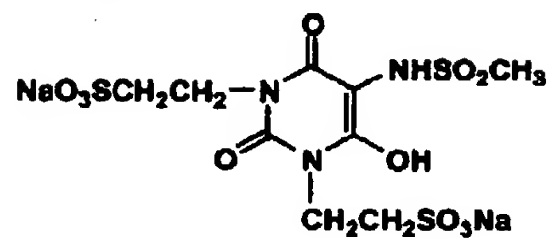
A-12



A-13



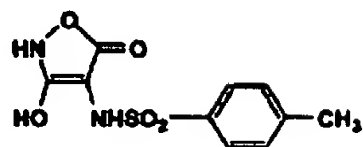
A-14



[0115]

\* \* [化22]

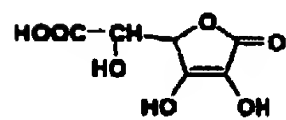
A-15



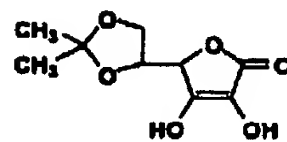
A-16



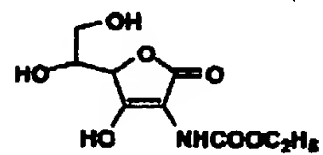
A-17



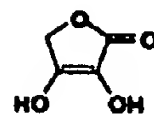
A-18



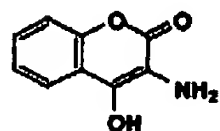
A-19



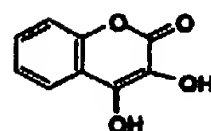
A-20



A-21



A-22



【0116】なお、上記レダクトン類の塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの各塩が挙げられる。

【0117】これらの中で好ましいのは、アスコルビン酸或いはエリソルビン酸（立体異性）の例示（A-1）である。

【0118】これらレダクトン類の現像液中への添加量は特に制限はないが、実用的には処理液1リットル当たり0.1～100g、好ましくは0.5～60g、更に好ましくは1～30gの範囲が白色沈殿の生成を抑制する効果を得る上で望ましい。レダクトン類は1種類のみ含有してもよいし、2種類以上含有してもよい。

【0119】本発明の画像形成方法に用いられる現像液には、保恒剤として亜硫酸塩の他、有機還元剤を保恒剤として用いることができる。その他にキレート剤や硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。また銀スラッシュ防止剤を添加することも好ましい。シクロデキストリン化合物の添加も好ましく、特開平1-124853号記載の化合物が特に好ましい。現像液にはアミン化合物を添加することもでき、例えば米国特許4,269,929号記載の化合物が特に好ましい。

【0120】本発明の画像形成方法において、現像液には、緩衝剤、現像促進剤、カブリ防止剤等を含むことができる。緩衝剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）等を挙げることができる。現像促進剤として例えばチオエーテル系化合物、*p*-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、*p*-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキシド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。カブリ防止剤としては沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを例として挙げることができる。

【0121】更に、現像液には、必要に応じてメチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物等を現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤として使用することができる。更にステイン防止剤、スラッシュ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0122】本発明の画像形成方法において、使用される定着剤は定着剤として公知の化合物を添加できる。定着主薬やキレート剤、*pH*緩衝剤、硬膜剤、保恒剤などが添加でき、これらは例えば特開平4-242246号（4頁）や特開平5-113632号（2～4頁）に記載のものが使用できる。その他公知の定着促進剤も用いることができる。

【0123】本発明の画像形成方法において、スターターを用いることもでき、スターターを固化して添加することもできる。スターターとしてはポリカルボン酸化合物の如き有機酸の他にKBrの如きアルカリ土類金属のハロゲン化物や有機抑制剤、現像促進剤が用いられる。

【0124】本発明の画像形成方法は、自動現像機で処理し、現像から乾燥までの工程を15秒～120秒以内に完了させることが、迅速処理でかつ高感度であるという点から好ましい。即ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間（いわゆるDry to Dryの時間）が15秒～120秒以内であることで、より好ましくは15秒～90秒以内である。現像時間は好ましくは3～40秒で、より好ましくは6～20秒である。現像温度は好ましくは25～50℃で、より好ましくは30～40℃である。定着温度は好ましくは約20～40℃で29～37℃がより好ましく、定着時間は好ましくは3～30秒で、より好ましくは4～20秒である。乾燥工程は通常35～100℃が適当であり、40～80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてもよい。

【0125】本発明の画像形成方法に用いられる自動現像機には、現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機（特開平3-264953号）を用いてもよい。更に現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0126】本発明の画像形成方法において、現像液と定着液の補充量はそれぞれ90ml/m<sup>2</sup>以上で処理されることが高感度でかつ銀色調改良の点から好ましく、更に好ましくは90～1000ml/m<sup>2</sup>で、特に90～500ml/m<sup>2</sup>で処理されるのが好ましい。

【0127】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

い。

\*た。

## 【0128】実施例1

## 【0129】

(種乳剤の調製) 下記のようにして種乳剤-1を調製し\*

## 溶液A1

オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩 (10%エタノール水溶液)	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml

## 溶液B1

2.5N 硝酸銀水溶液	2825ml
-------------	--------

## 溶液C1

臭化カリウム	841g
水で	2825ml

## 溶液D1

1.75N 臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

42℃で特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて上記溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合により1.5分を要して添加し、核形成を行った。溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に調整した後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位(飽和銀塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液D1を用いてそれぞれ+8mV及び+16mV

※Vになるよう制御した。

【0130】添加終了後3%KOHによってpHを6に調整し、直ちに脱塩、水洗を行った。この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径(円直径換算)は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。又、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0131】(Em-1の調製) 種乳剤-1と以下に示す4種の溶液を用い、Em-1を調製した。

## 【0132】

## 溶液A2

オセインゼラチン	34.03g
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩 (10%エタノール水溶液)	2.25ml
種乳剤-1	1.722モル相当
水で	3150mlに仕上げる。

## 【0133】

## 溶液B2

臭化カリウム	1734g
水で	3644mlに仕上げる。

## 【0134】

## 溶液C2

硝酸銀	2478g
水で	4165mlに仕上げる。

## 【0135】

## 溶液D2

3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子(平均粒径0.05μm)から成る微粒子乳剤(\*)

0.080モル相当

微粒子乳剤(\*)

0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに、7.06モルの硝酸銀

と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液それぞれ2リットルを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御し



た。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整し微粒子乳剤を得た。

【0136】反応容器内で上記溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分量を5分かけて同時混合法にて添加し、その後引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分量を37分かけて添加し、また引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2とC2の残り全量を33分かけて添加した。この間、pHは5.8に、pAgは、8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0137】得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径0.984 $\mu$ m、平均厚さ0.22 $\mu$ m、平均アスペクト比約4.5、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.020 $\mu$ mであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

【0138】（Em-2の調製）上記Em-1を40℃にて溶解し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、このpAg調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化銀含有率が12モル%となるような比で添加した。

【0139】次に、最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、銀1モルあたり増感色素（A）0.6ミリモル、増感色素（B）0.006ミリモル（いずれも銀1モルあたりの量）を固体微粒子状の分散物として添加し、以後塩化カルシウム、臭化ナトリウム、微粒子乳剤（Em-1の調製で用いたのと同じもの）、及び硝酸銀溶液をこの順番で添加してハロゲン化銀突起部を形成させた。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2の調製で添加したハロゲン化物の組成比（モル%）はCl：Br：I=42：42：16になるよう添加した。

【0140】添加終了後この乳剤を40℃に冷却し、限外濾過モジュール（旭化成工業（株）製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用した、タイプALP-1010）で限外濾過脱塩を行った後、10%＊

＊ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し、再分散した。再分散後40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0141】分光増感色素の固体微粒子状分散物は特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。即ち分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機（ディゾルバー）で3,500rpmにて30～120分間にわたって攪拌することによって得た。

10 【0142】増感色素（A）：5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-（3-スルホプロピル）オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物  
増感色素（B）：5,5'-ジ-（ブトキシカルボニル）-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-（4-スルホプロピル）ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、主平面（（1,1,1）面）の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。成長終了後にハロゲン化銀突起部を形成したため、平均粒子間距離が最大値の条件においてハロゲン化銀突起部を形成したことになる。

【0143】（Em-3の調製）Em-2の調製における、ホスト平板状粒子形成後にハロゲン化銀乳剤を限外濾過モジュール（旭化成工業（株）製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用した、タイプALP-1010）を通して乳剤の体積が5分の1になるまで循環させることと、この時期にハロゲン化銀突起部を形成させたこと、及び増感色素（A）、（B）を添加しないこと以外はEm-2と同様にしてEm-3の調製を行った。

【0144】得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面（（1,1,1）面）の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。乳剤の体積を5分の1にまで循環させてハロゲン化銀突起部を形成したため、平均粒子間距離が極小値の条件においてハロゲン化銀突起部を形成したことになる。

【0145】Em-1～3の円相当直径、厚み、及びハロゲン化銀突起部形成時の平均粒子間距離が極小値の近傍か否かをまとめて下記表2に示す。

【0146】

【表2】

乳剤 No.	円相当直径 ( $\mu$ m)	厚み ( $\mu$ m)	Ag X突起部形成時 平均粒子間距離
Em-1	0.984	0.22	突起部無し
Em-2	0.984	0.22	最大
Em-3	0.984	0.22	極小

【0147】（Em-2の化学増感）得られたEm-2を60℃にした後に、アデニン、チオシアン酸アンモニ

ウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液及びトリフェニルホスフィンセレナイドの分散液を加え、30分後に沃化銀微粒子乳剤を添加し、総計2時間の化学熟成を施した。化学熟成終了時に安定剤として4-ヒ\*

アデニン  
チオシアン酸カリウム  
塩化金酸  
チオ硫酸ナトリウム  
トリフェニルホスフィンセレナイド  
安定剤(TAI)

上記トリフェニルホスフィンセレナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルホスフィンセレナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して※

増感色素(A)

増感色素(B)

(塗布液の調製と塗布) 次に、濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース(厚みが175μm)の両面に、下記第1層のクロスオーバーカット層が予め塗設された支持体を用い、その両面に支持体側から下記の乳剤層と保護層を下記の所定★

第1層(クロスオーバーカット層)

固体微粒子分散体染料(AH)

ゼラチン

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

化合物(I)

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩

コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)

第2層(ハロゲン化銀乳剤層)

上記で得た乳剤Em-1、Em-2又はEm-3に下記☆

化合物(G)

2,6-ビス(ヒドロキシアミノ)-4-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン

ト-ブチル-カテコール

ポリビニルピロリドン(分子量10000)

スチレン-無水マレイン酸共重合体

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

トリメチロールプロパン

ジエチレングリコール

ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド

1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム

\* ドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。なお、上記の添加剤の添加量(銀1モル当たり)を下記に示す。

【0148】

15mg

95mg

2.5mg

2.0mg

0.2mg

500mg

※ 80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記実験に使用した。

【0149】(Em-1,3の化学増感)化学熟成において、乳剤を60℃にした後に、前記増感色素(A)、

(B)を下記の量固体微粒子状の分散物として添加し、それからアデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液及びトリフェニルホスフィンセレナイドの分散液を加えたこと以外はEm-2と同様にして、Em-1,3の化学増感を行った。

【0150】

0.6mol

0.006mol

★の塗布量になるように同時重層塗布、乾燥し感光材料試料を得た。各々塗布液に用いた添加剤は次のとおりである。添加量は感光材料片面1m<sup>2</sup>当たりの量で示す。

【0151】

180mg/m<sup>2</sup>

0.2g/m<sup>2</sup>

5mg/m<sup>2</sup>

5mg/m<sup>2</sup>

5mg/m<sup>2</sup>

10mg/m<sup>2</sup>

☆の各種添加剤を加えた。

【0152】

0.5mg/m<sup>2</sup>

5mg/m<sup>2</sup>

130mg/m<sup>2</sup>

35mg/m<sup>2</sup>

80mg/m<sup>2</sup>

80mg/m<sup>2</sup>

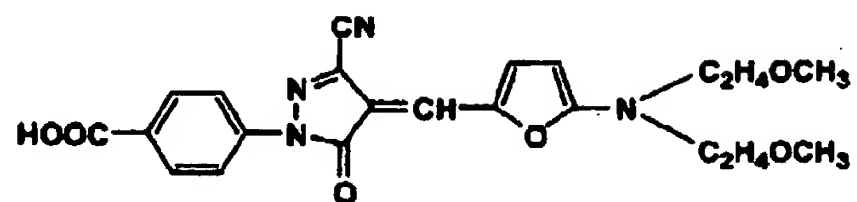
350mg/m<sup>2</sup>

50mg/m<sup>2</sup>

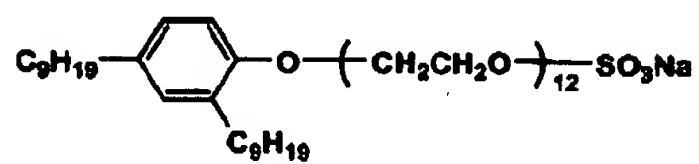
20mg/m<sup>2</sup>

	500 mg/m <sup>2</sup>
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	
	5 mg/m <sup>2</sup>
化合物(H)	0.5 mg/m <sup>2</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOH),	
	350 mg/m <sup>2</sup>
化合物(P)	0.2 g/m <sup>2</sup>
化合物(Q)	0.2 g/m <sup>2</sup>
第3層(保護層)	
ゼラチン	0.6 g/m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレートからなるマット剤(面積平均粒径7.0 μm)	
	50 mg/m <sup>2</sup>
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	
	10 mg/m <sup>2</sup>
ビス-ビニルスルホニルメチルエーテル	36 mg/m <sup>2</sup>
ポリアクリルアミド(平均分子量10000)	0.1 g/m <sup>2</sup>
ポリアクリル酸ナトリウム	30 mg/m <sup>2</sup>
ポリシロキサン(S1)	20 mg/m <sup>2</sup>
化合物(I)	12 mg/m <sup>2</sup>
化合物(J)	2 mg/m <sup>2</sup>
化合物(S-1)	7 mg/m <sup>2</sup>
化合物(K)	15 mg/m <sup>2</sup>
化合物(O)	50 mg/m <sup>2</sup>
化合物(S-2)	5 mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> H	3 mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> H	2 mg/m <sup>2</sup>
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	1 mg/m <sup>2</sup>
硬膜剤(B)	60 mg/m <sup>2</sup>

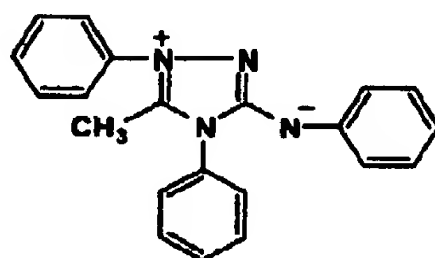
## 固体微粒子分散体染料(AH)



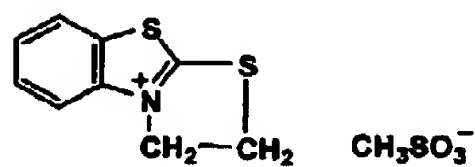
## 化合物(I)



## 化合物(G)



## 化合物(H)



[0154]  
[化24]

(24)

特開2001-66739

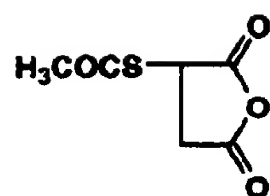
45

46

化合物(P)

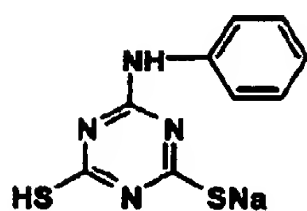
[0155]

[化25]



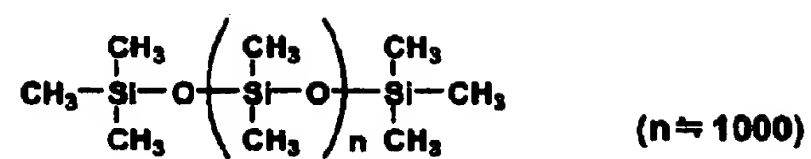
化合物(Q)

10

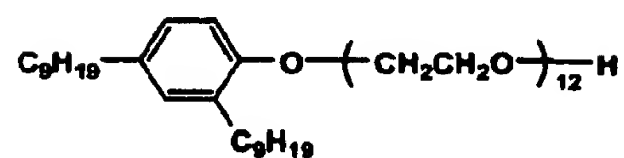


47  
ポリシロキサン(S1)

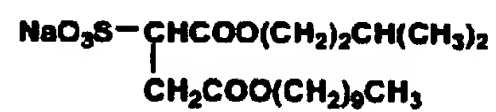
48



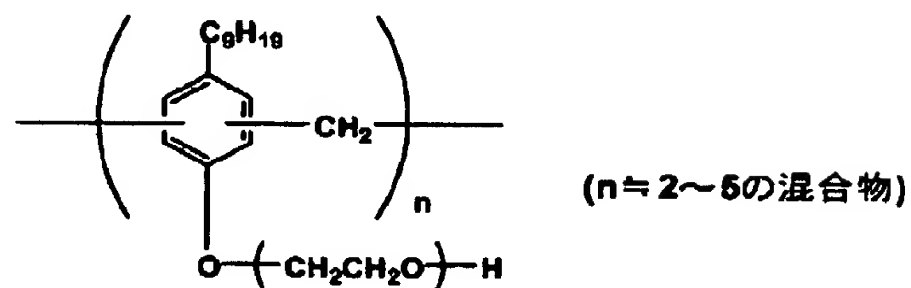
化合物(J)



化合物(S-1)



化合物(K)



[0156]

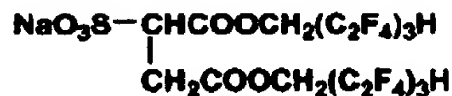
[化26]



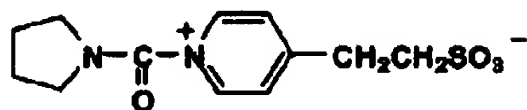
## 化合物(O)



## 化合物(S-2)



## 硬膜剤(B)



【0157】なお、上記素材の付き量は片面分であり、乳剤層の塗布銀量は片面分で1.3g/m<sup>2</sup>になるよう調整して塗布した。

【0158】(固形現像剤の作製)次に固形現像剤-1を調製した。

【0159】造粒物(A)

1-フェニル-3-ピラゾリドン500g、N-アセチル-D,L-ベンシラミン10g、硼酸500g、グルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物1000gを、それぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになる迄粉碎する。

【0160】この微粉にDTPA・5Na(ジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム)300g、ジメゾンS(1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン)300g、アスコルビン酸4000g、亜硫酸ナトリウム1600g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール7.0g、結合剤マンニトール400g、本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物を表3に記載の量を加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0161】造粒物(B)

炭酸カリウム11000g、重炭酸ナトリウム2000gを、それぞれ市販のパンタムミル中で平均10μmになる迄粉碎する。各々の微粉に、結合剤マンニトールを800g加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0162】このようにして得られた造粒物(A)と

10 (B)をラウリル硫酸ナトリウム100gと、25℃・40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、21000個のアスコルビン酸主薬系現像錠剤を作製した。

【0163】使用液の調製法は、固形現像剤24個に水を加えて使用液1リットルとする。

【0164】(試料の評価)上記ハロゲン化銀写真感光材料試料を下記の条件で露光し、現像処理した。ハロゲン化銀写真感光材料試料と現像液に含有させた一般式  
20 (1)又は(2)で表される化合物との組み合わせを表3に示す。

【0165】(1)感度の評価

まず、得られたハロゲン化銀写真感光材料試料を2枚の増感紙(KO-250)で挟み、アルミウエッジを介して管電圧80kVp、管電流100mA、0.05秒間のX線を照射し、露光した。自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)で処理後、感度の測定を行なった。  
30 感度はカブリ+1.0の濃度を与える露光量の逆数で表し、試料No.1-1を100としたときの相対感度を各試料について求めた。

【0166】(2)銀色調の評価

銀色調評価用として、各試料の上記(1)と同様の処理後の濃度が1.1±0.05になるようにX線露光をし、上記(1)と同様の処理後目視により以下の3段階で評価した。

【0167】

A:冷黒調

40 B:やや黄色みがあるが許容レベル

C:かなり黄色みが強い

結果を表3に示す。

【0168】

【表3】

実験 No.	乳 剤	一般式(1)、(2)の 化合物	添加量 (mol/l)	感 度	銀色調	備 考
1-1	Em-1	なし	0	100	B	比較例
1-2	Em-2	なし	0	124	C	比較例
1-3	Em-3	なし	0	126	C	比較例
1-4	Em-1	1-1	0.08	101	B	比較例
1-5	Em-2	1-1	0.08	125	C	比較例
1-6	Em-3	1-1	0.08	131	A	本発明
1-7	Em-1	1-1	0.15	101	B	比較例
1-8	Em-2	1-1	0.15	127	C	比較例
1-9	Em-3	1-1	0.15	133	A	本発明
1-10	Em-1	1-4	0.08	100	B	比較例
1-11	Em-2	1-4	0.08	123	C	比較例
1-12	Em-3	1-4	0.08	134	A	本発明
1-13	Em-1	2-2	0.08	97	B	比較例
1-14	Em-2	2-2	0.08	125	C	比較例
1-15	Em-3	2-2	0.08	136	A	本発明
1-16	Em-1	2-2	0.15	98	B	比較例
1-17	Em-2	2-2	0.15	128	C	比較例
1-18	Em-3	2-2	0.15	139	A	本発明
1-19	Em-1	2-8	0.08	99	B	比較例
1-20	Em-2	2-8	0.08	122	C	比較例
1-21	Em-3	2-8	0.08	133	A	本発明

【0169】表3から、本発明の画像形成方法は、感度、銀色調とも良好な結果が得られることがわかる。また、本発明のハロゲン化銀平板状粒子と本発明の一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有する現像液との組み合わせによる銀色調の改良効果が顕著であることが明らかである。

#### 【0170】実施例2

現像液として下記固形現像剤-2で作製した現像剤を用いた他は実施例1と同様の実験を行った。結果を下記表4に示す。下記表4に乳剤No.と現像液に使用した一

般式(3)で表される化合物(例示化合物)の組み合わせを示す。

【0171】(固形現像剤の作製)実施例1の固体処理剤の製造における造粒物(A)において結合剤マンニトールを加えた後に、本発明の一般式(1)又は(2)の化合物の代わりに一般式(3)の化合物を表4の記載量になるよう加えた以外は実施例1の固形現像剤-1と同様にして固形現像剤-2を作製した。

【0172】

【表4】

実験 No.	乳 剤	一般式(3)の 化合物	添加量 (mol/l)	感 度	銀色調	備 考
2-1	Em-1	なし	0	100	B	比較例
2-2	Em-2	なし	0	124	C	比較例
2-3	Em-3	なし	0	126	C	比較例
2-4	Em-1	3-1	0.1	98	B	比較例
2-5	Em-2	3-1	0.1	122	C	比較例
2-6	Em-3	3-1	0.1	130	A	本発明
2-7	Em-1	3-1	0.3	98	B	比較例
2-8	Em-2	3-1	0.3	125	C	比較例
2-9	Em-3	3-1	0.3	132	A	本発明
2-10	Em-1	3-2	0.1	102	B	比較例
2-11	Em-2	3-2	0.1	125	C	比較例
2-12	Em-3	3-2	0.1	133	A	本発明
2-13	Em-1	4-1	0.1	100	B	比較例
2-14	Em-2	4-1	0.1	122	C	比較例
2-15	Em-3	4-1	0.1	135	A	本発明
2-16	Em-1	4-1	0.3	101	B	比較例
2-17	Em-2	4-1	0.3	123	C	比較例
2-18	Em-3	4-1	0.3	137	A	本発明
2-19	Em-1	4-3	0.1	100	B	比較例
2-20	Em-2	4-3	0.1	125	C	比較例
2-21	Em-3	4-3	0.1	137	A	本発明

【0173】表4から、本発明の画像形成方法は、感度、銀色調とも良好であることがわかる。また、本発明のハロゲン化銀平板状粒子と本発明の一般式(3)で表される化合物を含有する現像液との組み合わせによる銀色調の改良効果が顕著であることが明らかである。

【0174】

【発明の効果】本発明によれば、高感度で、処理して得られる銀色調の改良されたハロゲン化銀写真感光材料による画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における限外濾過を適用できるハロゲン化銀乳剤製造装置の一例を示す概略構成図である。

\*【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 攪拌機構
- 3 分散媒体
- 4 銀添加ライン
- 5 ハライド添加ライン
- 8 液取り出しライン
- 9 液戻しライン
- 12 限外濾過ユニット
- 13 循環ポンプ
- 18 圧力調整バルブ

【図1】

